

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-241518

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

G01R 33/31

(21)Application number : 11-047044 (71)Applicant : AGENCY OF IND
SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 24.02.1999 (72)Inventor : KANAKUBO
MITSUHISA
AIZAWA TAKASHI
KAWAKAMI
TAKANORI
SATO OSAMU
IKUSHIMA YUTAKA
HATADA KIYOTAKA
SAITO ISAO

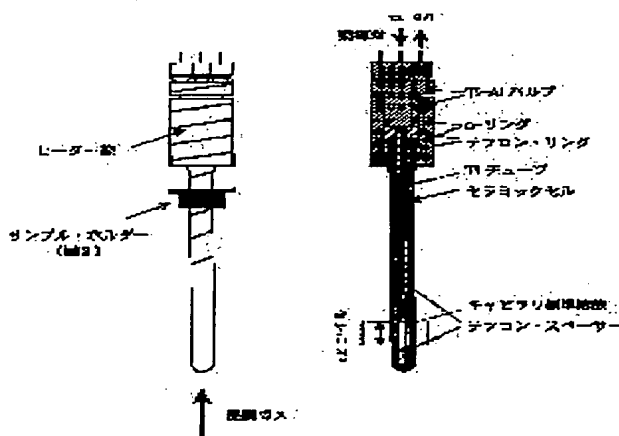
(54) PRECISION TEMPERATURE CONTROL SYSTEM FOR FLOW-THROUGH- TYPE HIGH-PRESSURE NMR CELL

(57)Abstract:

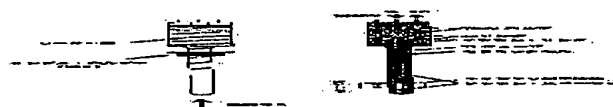
PROBLEM TO BE SOLVED: To

provide a flow-through-type
high-pressure cell in an NMR
measuring apparatus.

SOLUTION: This flow-through-type
high-pressure cell is used in a nuclear
magnetic resonance(NMR) analyzer.
The flow-through-type high-pressure
cell is featured in such a way that a
heater is attached to the upper part
of the cell, that a thermocouple is
inserted into the inside of the cell,
that a detachable spacer is inserted



into the inside of the cell, that, as required, a sample holder (a cell holder) by which a temperature regulating gas can flow through is



fitted to, and mounted on, the outside of the cell and that the temperature of a sample at the inside the cell is controlled accurately by the thermocouple and the heater. Thereby, the temperature of the high-pressure cell part as a whole can be controlled accurately, and supercritical fluids and various nuclides for a substance in their medium can be NMR-measured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3072372

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11) 特許番号

特許第3072372号

(P3072372)

(45) 発行日 平成12年 7 月31日 (2000. 7. 31)

(24) 登録日 平成12年 6 月 2 日 (2000. 6. 2)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

G 0 1 R 33/31

G 0 1 N 24/02

5 1 0 F

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-47044

(22) 出願日 平成11年 2 月24日 (1999. 2. 24)

審査請求日 平成11年 2 月24日 (1999. 2. 24)

(73) 特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号

(72) 発明者 金久保 光央

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1

号 工業技術院東北工業技術研究所内

(72) 発明者 相澤 崇史

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1

号 工業技術院東北工業技術研究所内

(72) 発明者 川上 貴教

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目 2 番 1

号 工業技術院東北工業技術研究所内

(74) 指定代理人 220100047

工業技術院東北工業技術研究所長 (外 1 名)

審査官 神谷 直慈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流通式高圧NMRセル精密温度制御システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 核磁気共鳴 (NMR) 分析装置における流通式高圧セルであって、セル上部にヒーターを取り付け、セル内部に熱電対を挿入し、セル内部に脱着可能なスぺーサーを挿入し、必要により、セルの外部に温調ガスの流通を可能とするサンプル・ホルダー (セルホルダー) を嵌着し、上記熱電対及びヒーターでセル内部の試料温度を精密に制御するようにしたことを特徴とする流通式高圧セル。

【請求項 2】 サンプル・ホルダーが、NMR 計測セルを冷却又は加温し、計測試料を一定の温度に保持する温調ガスの流通を可能とする通気孔を有することを特徴とする請求項 1 記載の流通式高圧セル。

【請求項 3】 セラミックスセルの内部の少なくとも一部に着脱可能なテフロン・スぺーサーを挿入し、該スぺー

ーサーを介して T i チューブを内挿したことを特徴とする請求項 1 記載の流通式高圧セル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、核磁気共鳴 (NMR) 分析装置における流通式高圧セルに関するものであり、更に詳しくは、該高圧セル及びセルホルダー部を改良し、セル部全体の温度を精密に制御し得るようにすることによって、水、各種有機溶媒、各種気体、超臨界流体、及びそれらの媒体中の物質の様々な核種の NMR 測定をすることを可能とする新規な流通式高圧セルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 超臨界二酸化炭素など、温度に敏感にその密度が変化する流体中に溶存する物質の様々な核種の

NMRを測定することが重要となっているが、通常の試料セルで測定した場合、セル内部の温度勾配により対流が生じて、測定が不可能になるという問題がある。一般に、核磁気共鳴（NMR）分析装置は、そのような流体中における化学反応を観測するのに役立つが、印加する圧力、温度を常に調整する必要がある。このため、この種の分析装置では、温度調整付きの可変定圧装置を備えることが必要となる。

【0003】NMR分光器の温調手段として、例えば、温度制御ユニットから供給される冷却液体又は加温液体が流通するコイル状バルブをNMR高圧計測装置のハウジングを囲繞して設け、該コイル状バルブを通して流れる流体を介して計測領域の均一な温度制御を行うようにしたタイプのものや、NMR計測セルを内包するシールド内に温調ガスを供給して計測サンプルを一定温度に保持するタイプのもの、等が例示される。しかし、市販のNMR分光器を用いて、分光器に既存のガス吹き付け装置により試料セルの温度調整を行うと、該セルの下部と上部で温度勾配が生じるという問題がある。特に、超臨界流体などの温度に敏感に密度が変化するものは、セル内部の温度勾配により対流が引き起こされ、NMR測定が不可能となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、超臨界二酸化炭素中における特異的な挙動の多くは、溶質-溶媒間及び溶質-溶質間の相互作用に大きく依存することが知られている。非極性分子で大きな四極子モーメントをもつ二酸化炭素中において溶質分子の溶存状態を知ること、そのような挙動を理解する上で非常に重要である。そこで、本発明者らは、溶媒効果に敏感であるNMR分光法を用いて分子間相互作用の検討及び各種反応の追跡をすることを目的とし、流通式高圧セルの製作を試みた結果、セル上部にヒーター線を巻き、セル内部に挿入した熱電対で温度コントロールし、セル内部に着脱可能なスペーサーを挿入し、温調ガスの流通可能なセルホルダー（サンプル・ホルダー）を用いることにより、セル内部の温度勾配を抑えて、セル部全体の温度を精密に制御することが可能となること、そして、それにより、超臨界流体などの媒体中の物質のNMR測定が可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明は、NMR分析装置における流通式高圧セルのセル及びセルホルダー部を改良して、セル部全体の温度を精密に制御できるようにした新規高圧セルを提供することを目的とする。また、本発明は、セル内部の試料温度を精密に制御して、水、各種有機溶媒、各種気体、超臨界流体、及びそれらの媒体中の物質の様々な核種のNMR測定をすることが可能な高圧セルを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため

の本発明は、以下の技術的手段から構成される。

（1）核磁気共鳴（NMR）分析装置における流通式高圧セルであって、セル上部にヒーターを取り付け、セル内部に熱電対を挿入し、セル内部に脱着可能なスペーサーを挿入し、必要により、セルの外部に温調ガスの流通を可能とするサンプル・ホルダー（セルホルダー）を嵌着し、上記熱電対及びヒーターでセル内部の試料温度を精密に制御するようにしたことを特徴とする流通式高圧セル。

（2）サンプル・ホルダーが、NMR計測セルを冷却又は加温し、計測試料を一定の温度に保持する温調ガスの流通を可能とする通気孔を有することを特徴とする前記

（1）記載の流通式高圧セル。

（3）セラミックセルの内部の少なくとも一部に着脱可能なテフロン（登録商標）・スペーサーを挿入し、該スペーサーを介してTiチューブを内挿したことを特徴とする前記（1）記載の流通式高圧セル。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明について図面の記載に基づいて更に詳細に説明する。図4は、流通式高圧NMR分光システムの概要を示す説明図であり、計測試料は、試料溶解セルからNMR分光器の流通式高圧セルに移送され、該高圧セル内部の試料は、温度制御ユニット（図示せず）から供給される温調ガス及び上部ヒーターにより所定の温度制御が行われる。図1は、本発明の一実施の形態に係る流通式高圧NMRセル（セラミックスセル）の正面図（左側）及びその断面図（右側）であり、該高圧セルには、セルの上部から中部にかけてヒーター線を巻き、セル内部に熱電対を挿入し、セラミックスセルの内部に着脱可能なテフロン・スペーサーを挿入し、セルの外部に温調ガスの流通可能なサンプル・ホルダー（セルホルダー）を嵌着した構造に形成されている。ヒーターは、適宜の構造のヒーターをセル上部の適宜の位置に取り付けることができる。セラミックスセルは、例えば、外形5mm～10mm程度の管であり、プローブコイル内に挿入される。プローブコイルは、該セルが緩く嵌挿される内径を有し、試料セルは、このプローブコイル内の適宜の位置で上記サンプル・ホルダーを介して支持される。

【0008】高圧セルの上部開口には、その中心にTiチューブ及びセルが貫通するテフロン・リング及びOリングを介してTi-A1バルブが装着され、該Ti-A1バルブの上部開口には、該Ti-A1バルブとOリングを介して着脱自在に上記Tiチューブ及びセルの上部開口を密閉することができる上部Ti-A1バルブが嵌着される。

【0009】本発明の高圧セルは、特に、セル上部にヒーター線を巻回し、セル内部に挿入した熱電対で温度コントロールし、セル内部の試料温度を精密に制御するようにした点、セル内部の試料用空間を除く少なくとも1

部に脱着可能なスペーサーを挿入し、上記ヒーター及びスペーサーで温度制御できるようにした点、高圧セルに温調ガスの流通可能なセルホルダー（サンプル・ホルダー）を着脱可能に嵌着し、高圧セルの下部に位置する計測試料を冷却又は加温する温調ガスが高圧セルの上部へ流通するようにした点、を重要な構成要素としている。これらの構成要件の点を除き、前記した高圧セルの各構成要素は、それと同様の機能を有する他の適宜の要素に置換することが可能であり、前記したものに限定されるものではない。

【0010】上記ヒーター、スペーサー、セルホルダー（サンプル・ホルダー）は、所定の機能を有するものであれば、適宜の形態及び材質のものが利用可能であるが、例えば、スペーサーは、テフロンなどの不活性かつ不溶性な材料、セルホルダーは、ピークなどの熱に強く加工しやすいものが好適なものとして例示される。この場合、スペーサーは、セル内部の少なくとも1部に試料用空間を残して着脱可能に挿入する。セルホルダー（サンプル・ホルダー）は、高圧セルの外部に嵌着され、高圧セルを該セルホルダーを介してプローブコイル内の適宜の位置に支持したときに、該セルの下部に位置する計測試料を冷却又は加温する温調ガスが該セル上部へ流通し得るようにしたものであれば、その形態は特に限定されないが、例えば、図2に示されるセルホルダーの中心に位置するセル挿入孔の周囲に適宜数の通気孔を形成したもの又はそれと同効の機能を有するものが好適なものとして例示される。また、セルホルダーは、フランジ部のない環体など適宜の形態のものであってもよい。

【0011】次に、図4に基づいて、本発明の高圧セルを用いて超臨界二酸化炭素中のn-ヘキサン¹H-N

MRを測定した例を説明する。あらかじめ高圧セルをNMR分光器にセットし、セル下部からの温度調整用ガス及びセル上部のヒーターを所定温度に設定した。高圧セル及び試料溶解セルに50気圧程度の二酸化炭素ガスをフローさせ、系内を二酸化炭素で置換した。この操作を数回繰り返した。

【0012】シリンジ・ポンプで昇圧した二酸化炭素を試料溶解セル中に送り込み、試料を溶解させ、次いで、試料が溶け込んだ二酸化炭素溶液を高圧セル内部に送り込んだ。この場合、試料濃度を希釈する場合は、試料溶解セルを通過させずに二酸化炭素を直接高圧セルに送り込んだ。次いで、分光器の上部のコックを閉じ、背圧弁でセル内の圧力を調整した。しばらく静置し、各種NMR測定を実施した。

【0013】図1に製作し、使用した流通式高圧セルの概略図を示す。本発明の高圧セルは、通常市販されている分光器（ここでは、Varian Inova500を使用）に適用でき、比較的大容量（約0.3cm³）の試料を観測領域のみに設置することができる。更に、セル内部にテフロン（登録商標）・スペーサーを挿入し、セル上部にヒーターを取り付けることで、セル内部の試料温度を40.1±0.2℃に制御した。また、キャピラリ中に封入した外部基準試料（TMS/C₆D₆）を用いて、測定時の試料濃度を決定できるようにした。外部基準法により求めた化学シフト（ δ_{obs} ）は、媒質の磁化率の違いによる補正を行わなければならない。ソレノイド型磁石で円筒形の試料管を用いた場合には、補正式は（1）式で表される。

【0014】

【数1】

$$\delta_{\text{corr}} = \delta_{\text{obs}} + \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\chi_{\text{ref}} \rho_{\text{ref}}}{M_{\text{ref}}} - \frac{\chi_{\text{sam}} \rho_{\text{sam}}}{M_{\text{sam}}} \right) \quad (1)$$

【0015】ここで、 χ 、 ρ 、 M はモル磁化率、密度、分子量を、また、下付のrefとsamは基準溶液及び試料溶液を意味する。

【0016】図5に δ_{corr} を二酸化炭素の密度に対してプロットした。高圧セル内にスペーサーを用いず上部ヒーターを切った状態で測定した場合には、密度変化の大きな臨界密度（0.466g/cm³）付近に極小値が見られた。これは、セル内の温度勾配に起因するものと推測される。一方、スペーサーを挿入しヒーターで温度制御した場合には極小が消え、全密度領域で δ_{corr} はほぼ一定であった。非極性分子のn-ヘキサンと二酸化炭素では、van der Waals相互作用が考えられるが、上記の結果はそのような相互作用が小さいことを示唆している。

【0017】図6に、二酸化炭素の密度に対してプロットした水の化学シフトを示す。この結果は、 δ_{corr} が二

酸化炭素の密度に顕著な依存性があることを示している。更に、密度の低いところから臨界密度付近までは δ_{corr} が直線的に増加し、水と二酸化炭素とがn-ヘキサンの場合と比較して強く相互作用していることを示唆している。図7に、二酸化炭素中の水及びメタノールの化学シフトの濃度依存性を示す。水及びメタノールの水酸基プロトンの化学シフトは濃度の増加にともない直線的に増加することが分かった。この結果は、非極性である二酸化炭素中において水やアルコールが水素結合により会合体を形成することを示している。同様の方法により、超臨界二酸化炭素中の水分濃度を推定することができた。

【0018】図3に、セル内部の各試料の位置による温度勾配を示す。ヒーターで温度制御することにより、圧力範囲1気圧から350気圧、温度範囲25℃から100℃において、セル内部の試料温度を±0.2℃以内で

制御可能となることが分かった。

【0019】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、NMR分光器における高圧セル及びセルホルダーを改良することで、セル部全体の温度を精密に制御するようにした点に特徴を有するものであり、本発明により、1)セルの下部と上部で温度勾配が生じることを防ぐことができる、2)スパーサー及びヒーターでセル部全体の温度を精密に制御できる、3)水、各種有機溶媒、各種気体、超臨界流体、及びそれら媒体中の物質の様々な核種のNMR測定をすることを可能とする、4)観測したスペクトルから試料の濃度（溶解度）を決定することが可能となる、という格別の効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の流通式高圧NMRセルの説明図である。

【図2】本発明に係るセルホルダー（サンプル・ホルダー）の一実施例を示す説明図である。

【図3】セル内の各試料の位置の違いによる温度勾配を示す説明図である。

【図4】流通式高圧NMR分光システムの概要を示す説

明図である。

【図5】二酸化炭素の密度に対してプロットしたn-ヘキサン化学シフトを示す説明図である。

【図6】二酸化炭素の密度に対してプロットした水の化学シフトを示す説明図である。

【図7】二酸化炭素中の水及びメタノールの化学シフトの濃度依存性を示す説明図である。

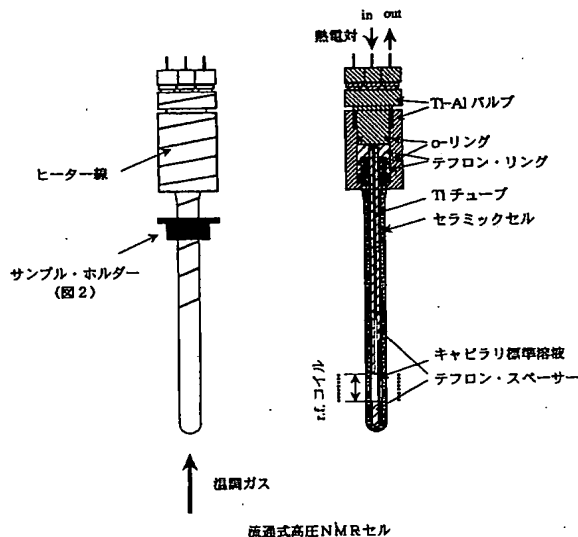
【要約】

【課題】 NMR計測器における流通式高圧セルを提供する。

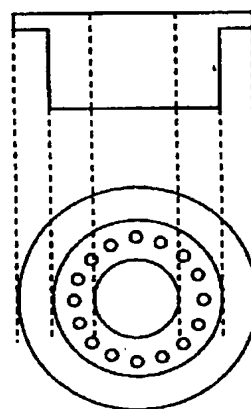
【解決手段】 核磁気共鳴（NMR）分析装置における流通式高圧セルであって、セル上部にヒーターを取り付け、セル内部に熱電対を挿入し、セル内部に脱着可能なスパーサーを挿入し、必要により、セルの外部に温調ガスの流通を可能とするサンプル・ホルダー（セルホルダー）を嵌着し、上記熱電対及びヒーターでセル内部の試料温度を精密に制御するようにしたことを特徴とする流通式高圧セル。

【効果】 高圧セル部全体の温度を精密に制御し、超臨界流体及びそれらの媒体中の物質の様々な核種のNMR測定をすることが可能となる。

【図1】

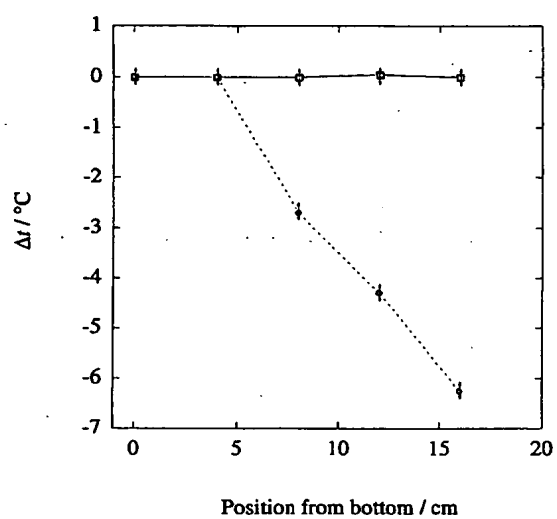


【図2】



サンプル・ホルダー

【図3】



【図5】

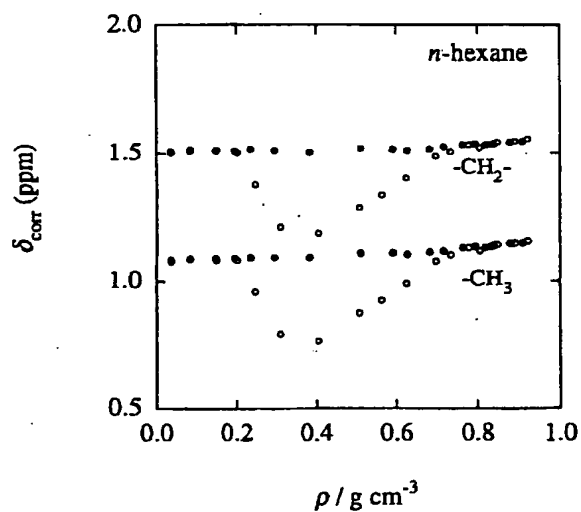
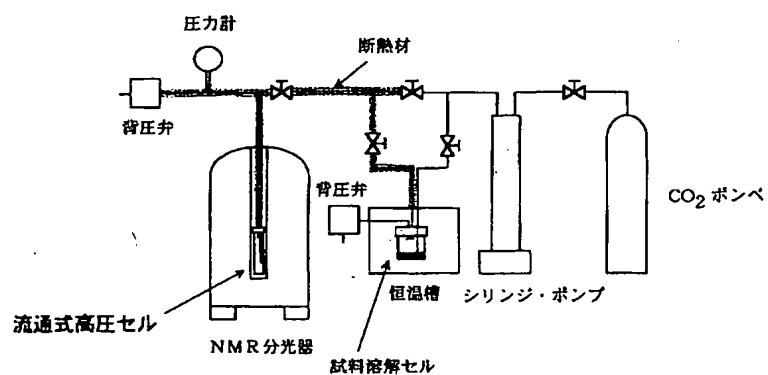
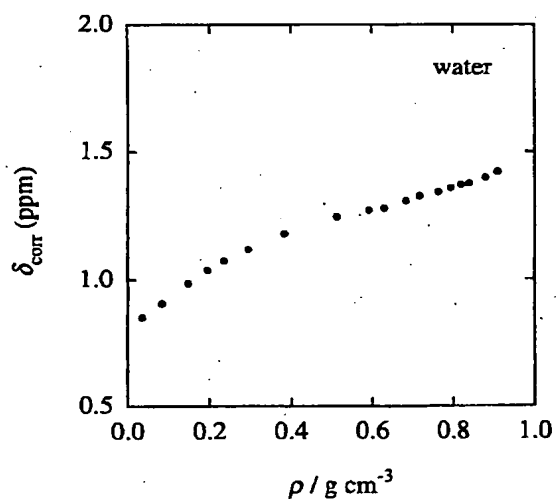


Fig. 3 Temperature deviation at several sample positions with heater (□) and without heater (◇).

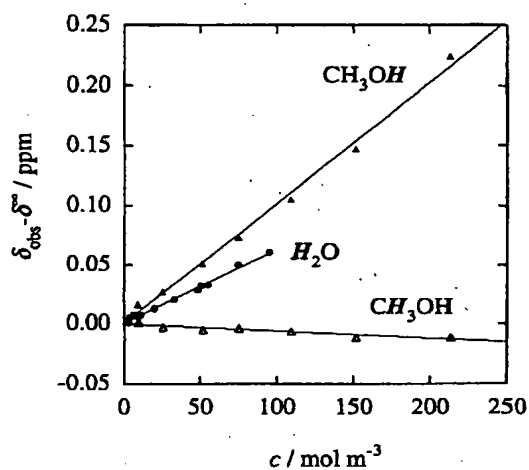
【図4】



【図6】



【図7】



Concentration dependence of ^1H chemical shifts
of water and methanol in carbon dioxide

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 修
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 工業技術院東北工業技術研究所内

(72)発明者 生島 豊
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 工業技術院東北工業技術研究所内

(72)発明者 畑田 清隆
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 工業技術院東北工業技術研究所内

(72)発明者 斉藤 功夫
宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 工業技術院東北工業技術研究所内

(56)参考文献 特開 昭53-39187 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B名)
G01N 24/00 - 24/14
G01R 33/20 - 33/64